

10/539061

DOCKET NO.: 272642US0XPCT

JC17 Rec'd PCT/PTO 15 JUN 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kai SCHUMACHER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/13534

INTERNATIONAL FILING DATE: December 2, 2003

FOR: TITANIUM DIOXIDE COATED WITH SILICON DIOXIDE

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 60 718.4	23 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/13534. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT/PTO 15 JUN 2005

EP 03 / 13534

#3

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 02 MAR 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 60 718.4

Anmeldetag:

23. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Mit Siliciumdioxid umhülltes Titandioxid

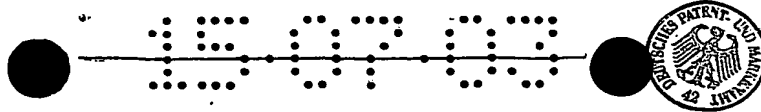
IPC:

C 09 C, A 61 K, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stech



Mit Siliciumdioxid umhülltes Titandioxid

Gegenstand der Erfindung ist flammhydrolytisch hergestelltes Pulver aus Titandioxid, welches mit einer Siliciumdioxidhülle umgeben ist, eine Dispersion enthaltend dieses Pulver, sowie die Verfahren zu Herstellung des Pulvers und der Dispersion. Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung des Pulvers und der Dispersion.

Metalloxide wie Titandioxid oder Zinkoxid finden weite Verbreitung in Sonnenschutzmitteln. Ihre Wirkung beruht im wesentlichen auf Reflexion, Streuung und Absorption der schädigenden UV-Strahlung und hängt wesentlich von der Primärpartikelgröße der Metalloxide ab.

Nachteilig bei Metalloxiden wie Titandioxid oder Zinkoxid ist ihre photokatalytische Aktivität, durch die Reaktionen ausgelöst werden, die zu Veränderungen von Bestandteilen eines Sonnenschutzmittels führen können.

Es wird versucht die photokatalytische Aktivität dieser Metalloxide zu verringern ohne die UV-abschirmenden Eigenschaften zu reduzieren, indem man sie zum Beispiel mit einer Hülle umgibt.

Es ist bekannt Titandioxidpulver mit Siliciumdioxid zu umhüllen. In der Regel werden dabei in einem flüssigen Medium Titandioxidpartikel dispergiert, die Hüllkomponente in Form eines Silikates zugegeben wird und die Kieselsäure auf der Oberfläche der Titandioxidpartikel ausfällt. Nachfolgend können Temperschritte erfolgen. Anstelle von Silikaten können auch siliciumorganische Verbindungen eingesetzt werden.

EP-A-0988 853 beschreibt mit Siliciumdioxid umhüllte Titandioxidpartikel, sowie deren Herstellung und Verwendung als Bestandteil in Sonnenschutzmitteln.

Nachteilig hierbei bei diesen Partikeln ist deren niedrige Oberflächenfunktionalität und der starke Verwachsungsgrad der Partikel. Dadurch wird zum einen das Einarbeiten der Partikel in eine kosmetische Formulierung erschwert, zum anderen ist deren Stabilität bezüglich Sedimentation eingeschränkt.

Diese Nachteile werden in der europäischen Anmeldung mit der Anmeldenummer 01119108.7 vom 08.08.2002 weitgehend überwunden. Die dort beschriebenen mit Siliciumdioxid umhüllten Titandioxidpartikel lassen sich leicht in kosmetische Formulierungen einarbeiten; sind in diesen stabil und weisen eine geringe photokatalytische Aktivität auf.

Nachteilig bei den Verfahren bei denen die Hülle aus einer flüssigen Phase heraus aufgetragen wird, bleibt jedoch die Reproduzierbarkeit. Titandioxidpulver neigen in der flüssigen Dispersionsphase zur Aggregation. Das bevorzugt eingesetzte flammhydrolytisch hergestellte Titandioxid zeigt zudem eine aggregierte Struktur. Dies bedeutet, dass die Hülle jeweils Aggregate und/oder Agglomerate umgibt. Die Struktur der Aggregate und Agglomerate ist jedoch stark von den Bedingungen während der Reaktion, zum Beispiel pH-Wert oder Dispergierenergie, abhängig. Somit ist es schwierig reproduzierbar ein einheitliches Pulver zu erhalten.

Neben den Verfahren bei denen die Hülle aus einem flüssigen Medium aufgebracht wird, existieren auch Verfahren bei denen mit Siliciumdioxid umhüllte Titandioxidpartikel in Gasphasenreaktionen hergestellt werden.

Hung und Katz (US 5268337 und J. Mater. Res. 7, 1861 (1992)) beschreiben die Herstellung von mit Siliciumdioxid umhüllten Titandioxidpartikel in einem flammenhydrolytischen Verfahren. Dazu wird ein Brenner eingesetzt, bei dem die Precursoren des Titandioxides und

des Siliciumdioxides zusammen mit dem Brenngas und einem Inertgas als Strom 1 und ein oxidierendes Gas als Strom 2 im Gegenstrom geführt werden und am Treffpunkt der beiden Ströme eine Diffusionsflamme gezündet wird. Wenn als
5 Precursoren Titan-tetrachlorid und Siliciumtetrachlorid in einem Verhältnis von SiCl_4 zu TiCl_4 von 1:1 bis 3:1 eingesetzt wird und die Flammentemperatur zwischen 500 und 2300 K liegt, erfolgt die Ausbildung einer vollständigen Siliciumdioxidhülle. Der Titandioxidkern liegt dabei in der
10 Rutil-Konfiguration vor. Ist der Anteil an Siliciumdioxid kleiner erfolgt lediglich die Ausbildung von Siliciumdioxid-Domänen auf der Titandioxidoberfläche.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass der Brenner mit einer Gegenstrom-Diffusionsflamme nur schwer auf größere,
15 wirtschaftlich arbeitende Brenner auszulegen ist. Nachteilig ist ferner der hohe Anteil an Siliciumdioxid-Precursor der nötig ist um eine vollständige ausgebildete Hülle zu erzielen.

Eine weitere Möglichkeit mit Siliciumdioxid umhüllte
20 Titandioxidpartikel herzustellen, besteht in der in WO 96/36441 beschriebenen Gasphasenoxidation eines thermisch zersetzbaren Titandioxidprecursors und eines thermisch zersetzbaren Siliciumdioxidprecursors mit Sauerstoff in einem Rohrreaktor bei Temperaturen von mindestens 1300°C.
25 Dabei erfolgt zuerst die Oxidation des Titandioxidprecursors unter Bildung von Titandioxidpartikeln, erst dann erfolgt die Zuführung des Siliciumdioxidprecursors erst dem Reaktionsgemisch zugegeben.

30 Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass die Verwendung eines Rohrreaktors zu uneinheitlichen Produkten führt. Dies rührt daher, dass die Verweilzeit einmal durch Hydrolyse des Titandioxidprecursors gebildeter Titandioxidpartikel im Rohrreaktor nicht einheitlich ist, und daher
35 Titandioxidkerne unterschiedlicher Struktur resultieren.

Diese wiederum werden aufgrund der uneinheitlichen Verweilzeit über den Reaktorquerschnitt nicht gleichförmig mit Siliciumdioxid umhüllt. Das Resultat ist ein bezüglich des Titandioxidkernes und der Siliciumdioxidhülle
5 uneinheitliches Produkt. Dazu trägt noch bei, dass bei den Reaktionsbedingungen mit Anbackungen von nicht definiertem Produkten an der Reaktorwand zu rechnen ist, die in das Produkt eingetragen werden können. Das in WO 96/36441 beschriebene Verfahren erweist sich also als nicht
10 vorteilhafter Weg um ein einheitliches Produkt zu erzielen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein mit Siliciumdioxid umhülltes Titandioxidpulver bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.
Insbesondere soll es eine vollständige Siliciumdioxidhülle
15 mit weitestgehend einheitlicher Dicke aufweisen, eine geringe photokatalytische Aktivität aufweisen und reproduzierbar herstellbar sein.

Gegenstand der Erfindung ist ein Pulver bestehend aus Partikeln mit einem Kern aus Titandioxid und einer Hülle
20 aus Siliciumdioxid, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es

- einen Anteil an Siliciumdioxid zwischen 0,5 und 40 Gew.-%,
- eine BET-Oberfläche zwischen 5 und 300 m²/g
25 aufweist, und
- aus Primärpartikeln besteht, die eine Hülle aus Siliciumdioxid und einen Kern aus Titandioxid aufweisen.

Der Anteil an Siliciumdioxid des erfindungsgemäßen Pulvers
30 beträgt zwischen 0,5 und 40 Gew.-%. Bei Werten unterhalb von 0,5 Gew.-% ist nicht sichergestellt, dass eine vollständig geschlossene Siliciumdioxidhülle vorliegt. Bei Werten oberhalb 40 Gew.-% zeigen die mit Siliciumdioxid umhüllten Titandioxidpulver eine zu geringe UV-Absorption.

Die BET-Oberfläche des erfindungsgemäßen Pulvers wird entsprechend der DIN 66131 bestimmt.

Unter Primärpartikel sind kleinste, nicht ohne das Brechen von chemischen Bindungen weiter zerteilbare Partikel zu verstehen.

Diese Primärpartikel können zu Aggregaten verwachsen. Aggregate zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Oberfläche kleiner ist als die Summe der Oberflächen der Primärpartikel aus denen sie bestehen. Ferner werden Aggregate beim Dispergieren nicht vollständig in Primärpartikel zerteilt. Erfindungsgemäße Pulver mit einer niedrigen BET-Oberfläche können ganz oder überwiegend in Form von nichtaggregierten Primärpartikeln vorliegen, während erfindungsgemäße Pulver mit hoher Bet-Oberfläche einen höheren Aggregationsgrad aufweisen oder vollständig aggregiert vorliegen.

Bevorzugterweise bestehen die Aggregate aus Primärpartikeln, die über ihre Siliciumdioxidhülle verwachsen sind. Erfindungsgemäße Pulver denen eine solche Aggregatstruktur zugrunde liegt, zeigen eine besonders niedrige Photoaktivität bei einer hohen Absorption.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Pulver bevorzugter einen Siliciumdioxidgehalt von 1 bis 20 Gew.-% aufweisen.

Das Verhältnis der Rutil-/Anatasmodifikationen des Titandioxidkernes des erfindungsgemäßen Pulvers kann in weiten Grenzen variiert werden. So kann das Verhältnis der Rutil/Anatas-Modifikationen von 1:99 bis 99:1, bevorzugt 10:90 bis 90:10, betragen. Die Titandioxidmodifikationen zeigen unterschiedliche Photoaktivität. Mit den weiten Grenzen des Verhältnisses der Rutil-/Anatasmodifikationen, zusammen mit dem Siliciumdioxidgehalt der Hülle, können Pulver zum Beispiel für Anwendungen in Sonnenschutzmitteln gezielt ausgewählt werden.

Das erfindungsgemäße Pulver kann bevorzugt eine Absorption bei 320 nm von wenigstens 95%, besonders bevorzugt von wenigstens 97%, und bei 360 nm bevorzugt von wenigstens 90%, besonders bevorzugt von wenigstens 92%, aufweisen. Die Absorption wird jeweils bestimmt in einer wässrigen Dispersion des Pulvers mit einem Feststoffgehalt von 3 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Pulver kann bevorzugt eine Photoaktivitätskennzahl von kleiner 0,5, besonders bevorzugt kleiner 0,3, aufweist.

Bei der Bestimmung der Photoaktivitätskennzahl wird die zu messende Probe in 2-Propanol suspendiert und 1h mit UV-Licht bestrahlt. Danach wird die Konzentration an gebildetem Aceton gemessen.

Die Photoaktivitätskennzahl ist der Quotient aus der ermittelten Acetonkonzentration bei Verwendung eines erfindungsgemäßen Pulvers und der ermittelten Acetonkonzentration bei Verwendung von Titandioxid P25, einem pyrogen hergestellten Titandioxid der Fa. Degussa.

Die Acetonkonzentration in mg/kg kann als Maß für die photokatalytische Aktivität der Probe verwendet werden, da die Bildung von Aceton durch eine Kinetik nullter Ordnung gemäß der Gleichung $dc[Ac]/dt = k$ beschrieben werden kann.

Der isoelektrische Punkt (IEP) des erfindungsgemäßen Pulvers kann bevorzugt bei einem pH-Wert zwischen 1 und 4, besonders bevorzugt zwischen 2 und 3, liegen.

Damit können beispielsweise in dem für Sonnenschutzmittel interessanten Bereich zwischen pH 5 und 7 stabile Dispersionen hergestellt werden. Titandioxidpartikel ohne Hülle führen in diesem Bereich, falls keine weiteren Additive der Dispersion zugefügt werden, zu instabilen Dispersionen.

Der IEP gibt den pH-Wert an, bei dem das Zeta-Potential Null ist. Der IEP liegt bei Titandioxid bei einem pH von ca. 5 bis 6, bei Siliciumdioxid bei ca. 2 bis 4. In Dispersionen, in denen die Partikel saure oder basische Gruppen auf der Oberfläche tragen, kann die Ladung durch Einstellen des pH-Wertes geändert werden. Je größer der Unterschied zwischen pH-Wert und IEP, desto stabiler ist die Dispersion.

Das Zetapotential ist ein Maß für die Oberflächenladung von Partikeln. Unter Zeta-Potential ist das Potential an der Scherebene innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht Partikel des erfindungsgemäßen Pulvers/Elektrolyt in einer Dispersion zu verstehen. Das Zeta-Potential hängt u.a. von der Art des Partikels ab, zum Beispiel Siliciumdioxid, Titandioxid, mit Siliciumdioxid umhülltes Titandioxid ab. Partikel aus dem gleichen Material werden das gleiche Vorzeichen der Oberflächenladungen besitzen und sich somit abstoßen. Wenn das Zeta-Potential zu klein ist, kann die abstoßende Kraft jedoch nicht die van der Waals-Anziehung der Partikel kompensieren und es kommt zu Flockung und gegebenenfalls Sedimentation der Partikel.

Das Zeta-Potential des erfindungsgemäßen Pulvers wird in einer wässrigen Dispersion bestimmt.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Pulver bevorzugt eine BET-Oberfläche von 40 bis 120 m²/g, besonders bevorzugt zwischen 60 und 70 m²/g, aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvers, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine verdampfbare Siliciumverbindung und eine verdampfbare Titanverbindung, entsprechend dem später gewünschten Verhältnis von SiO₂ und TiO₂ im Produkt, mischt, bei Temperaturen von 200°C oder weniger verdampft, und mittels eines Inertgasstromes zusammen mit Wasserstoff und Luft oder mit Sauerstoff

angereicherter Luft in das Zentralrohr (Kern) eines bekannten Brenners überführt, das Reaktionsgemisch am Brennermund entzündet und zusammen mit Sekundärluft eingebracht wird, in einem gekühlten Flammrohr verbrennt, 5 danach das mit Siliciumdioxid umhüllte Titandioxidpulver von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit, wobei das Verhältnis von

- Primärluft zu Sekundärluft größer als 0,3,
- 10 - Kernwasserstoff zu Sekundärluft größer als 1,
- Titandioxid-Precursor zu Sekundärluft größer als 0,5 ist.

Es wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße Pulver nur erhalten wird, wenn alle angegebenen Parameter eingehalten 15 werden. Bei Abweichungen werden nicht erfindungsgemäße Pulver und Pulvergemische erhalten. So werden beispielsweise ohne Zuführung von Sekundärluft und ohne Berücksichtigung der Verhältnisse von Sekundärluft zu Primärluft / Kernwasserstoff / Titandioxid-Precursor 20 Silicium-Titan-Mischoxidpulver erhalten, bei denen Silicium und Titan homogen verteilt ist. Ein solches Mischoxidpulver ist in DE-A-4235996 beschrieben.

Die Art der verdampfbaren Titanverbindung bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvers ist nicht 25 beschränkt. Bevorzugt kann Titanetetrachlorid eingesetzt werden.

Die Art der verdampfbaren Siliciumverbindung ist ebenfalls nicht beschränkt. Bevorzugt kann Siliciumtetrachlorid eingesetzt werden.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Sonnenschutzmittel, die das erfindungsgemäße Pulver in

einem Anteil von 0,01 und 25 Gew.-% enthalten. Daneben kann das erfindungsgemäße Sonnenschutzmittel in Mischungen mit bekannten anorganischen UV-absorbierenden Pigmenten und/oder chemischen UV-Filtern eingesetzt werden.

- 5 Als bekannte UV-absorbierende Pigmente kommen in Betracht Titandioxide, Zinkoxide, Aluminiumoxide, Eisenoxide, Cerioxide, Zirkoniumoxide, Bariumsulfat oder Gemische davon in Betracht.

10 Als chemische UV-Filter kommen alle dem Fachmann bekannten wasser- oder öllöslichen UVA- und UV-B-Filter in Frage.

Ausgewählte Beispiele können sein: 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonat Natriumsalz, Dihydroxydimethoxybenzophenon,

- 15 Dihydroxydimethoxybenzophenon-sulfonat Natriumsalz, Tetrahydroxybenzophenon, p-Aminobenzoessäure, Ethyl-p-aminobenzoat, Glyceryl-p-aminobenzoat, Amyl-p-dimethylaminobenzoat, Octyl-p-dimethylaminobenzoat, Ethyl-p-methoxycinnamat, Isopropyl-p-methoxyzimtsäureester, 20 Octyl-p-methoxyzimtsäureester, 2-Ethylhexyl-p-methoxyzimtsäureester, p-Methoxyzimtsäureester Natriumsalz, Glyceryl-di-p-methoxyzimtsäureester mono-2-ethylhexanoat, Octylsalicylat, Phenylsalicylat, Homomenthylsalicylat, Dipropyleneglycolsalicylat, Ethyleneglycolsalicylat, 25 Myristylsalicylat, Methylsalicylat, 4-t-butyl-4-Methoxydibenzoylmethan, und 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol. Unter diesen sind aufgrund ihres UV-Schutzes und ihrer Hautfreundlichkeit 2-Ethylhexyl-p-methoxyzimtsäureester und 4-tert.-butyl-4'- 30 Methoxydibenzoylmethan bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittel können ferner die dem Fachmann bekannten Lösungsmittel wie Wasser, ein- oder mehrwertige Alkohole, kosmetische Öle, Emulgatoren,

Stabilisatoren, Konsistenzregler wie Carbomere, Cellulosederivate, Xanthan-Gum, Wachse, Bentone, pyrogene Kieselsäuren und weitere in Kosmetika übliche Stoffe wie Vitamine, Antioxidantien, Konservierungsstoffe, Farbstoffe und Parfums enthalten.

Typischerweise kann das erfindungsgemäße Sonnenschutzmittel als Emulsion (O/W, W/O oder multipel), wässriges oder wässrig-alkoholisches Gel oder Ölgel vorliegen, und in Form von Lotionen, Cremes, Milchsprays, Mousse, als Stift oder in anderen gebräuchlichen Formen angeboten werden.

Der allgemeine Aufbau von Sonnenschutzmitteln ist darüber hinaus in A. Domsch, „Die kosmetischen Präparate“, Verlag für chemische Industrie (Hrsg. H. Ziolkowsky), 4. Aufl., 1992 oder N.J. Lowe und N.A. Shaat, Sunscreens, Development, Evaluation and Regulatory Aspects, Marcel Dekker Inc., 1990 beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Pulvers als UV-Filter, zur Herstellung von Dispersionen und Verwendung zum chemisch-mechanischen Polieren (CMP-Prozess).

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung vollständig mit Siliciumdioxid umhüllten Titandioxidpartikeln, wobei nur geringe Mengen an Siliciumdioxid-Precursoren nötig sind. Bei bekannten Verfahren, bei den die Herstellung auf pyrogene Weise erfolgt, sind deutlich größere Mengen an Siliciumdioxid-Precursoren notwendig, um eine vollständige Hülle zu erreichen. Dies wiederum reduziert die UV-Absorption der Pulver nach dem Stand der Technik.

Die einzigartige Struktur des erfindungsgemäßen Pulvers, bei der bereits die Primärpartikel eine geschlossene Hülle aufweisen, sorgt auch bei einer eventuellen Aggregation der Primärpartikel dafür, dass keine Aggregation der

Titandioxidkerne möglich ist. Bei den bekannten Pulvern, welche durch Umhüllung eines Titandioxidkernes in einem wässerigen Medium erhalten werden, kommt es in der Regel zur einer Aggregierung der vorgelegten Titandioxidpulver, beziehungsweise es werden von vorneherein aggregierte 5 Pulver eingesetzt. Bei diesen Verfahren werden also Aggregate und nicht, wie bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, Primärpartikel umhüllt.

10 Von dem aus DE-A-4235996 bekannten Kenntnisstand war nicht zu erwarten, dass bei Zuführung von Sekundärluft unter ganz bestimmten Verhältnissen zum Rest der eingesetzten Gase, ein vollständig anderes Pulver resultiert. Während das in DE-A-4235996 beschriebene Verfahren zu einem 15 Mischoxidpulver mit homogener Verteilung von Titandioxid und Siliciumdioxid führt, ergibt das erfindungsgemäße Verfahren ein Pulver mit einer vollständigen Hülle von Siliciumdioxid und einem Kern aus Titandioxid.

Beispiele

20 Analytische Bestimmungen

Der Gehalt an Titandioxid und Siliciumdioxid wird mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt.

Die BET-Oberfläche wird bestimmt nach DIN 66131.

25 Die Dibutylphthalatabsorption (DBP-Zahl) wird gemessen mit einem Gerät RHEOCORD 90 der Fa. Haake, Karlsruhe. Hierzu werden 16 g des Siliciumdioxidpulvers auf 0,001 g genau in eine Knetkammer eingefüllt, diese mit einem Deckel verschlossen und Dibutylphthalat über ein Loch im Deckel mit einer vorgegebenen Dosierate von 0,0667 ml/s 30 eindosiert. Der Knetter wird mit einer Motordrehzahl von 125 Umdrehungen pro Minute betrieben. Nach Erreichen des Drehmomentmaximums wird der Knetter und die DBP-Dosierung

automatisch abgeschaltet. Aus der verbrauchten Menge DBP und der eingewogenen Menge der Partikel wird die DBP-Absorption berechnet nach:

5
$$\text{DBP-Zahl (g/100 g)} = (\text{Verbrauch DBP in g} / \text{Einwaage Pulver in g}) \times 100.$$

Der pH-Wert wird in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1280, JIS K 5101/24 bestimmt.

10 Bestimmung der Photoaktivitätskennzahl: Ca. 250 mg (Genauigkeit 0,1 mg) der aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Partikel werden mit einem Ultra-Turrax-Rührer in 350 ml (275,1g) 2-Propanol suspendiert. Diese Suspension wird mittels einer Pumpe über einen auf 24°C temperierten Kühler in einen zuvor mit Sauerstoff gespülten Photoreaktor aus Glas mit einer
15 Strahlungsquelle gefördert.

Als Strahlungsquelle dient z.B. eine Hg-Mitteldruck-Tauchlampe vom Typ TQ718 (Heraeus) mit einer Leistung von 500 Watt. Ein Schutzrohr aus Borsilikatglas begrenzt die emittierte Strahlung auf Wellenlängen >300nm. Die
20 Strahlungsquelle ist außen von einem mit Wasser durchströmtem Kühlrohr umgeben.

Sauerstoff wird über einen Durchflußmesser in den Reaktor eindosiert. Mit dem Einschalten der Strahlungsquelle wird die Reaktion gestartet. Bei Reaktionsende wird sofort eine
25 kleine Menge der Suspension entnommen, filtriert und mittels Gaschromatographie analysiert.

UV-VIS-Spektren (Absorption) werden in 3 gewichtsprozentigen Dispersionen mit einem UV-Vis-Spektralphotometer Specord 200 mit Photometerkugel (Firma
30 analytikjena AG) gemessen.

Das Zeta-Potential und der isoelektrische Punkt wird in einer 10 prozentigen, wässrigen Dispersion der

erfindungsgemäßen Pulver mit einem Gerät des Typs DT-1200 der Fa. Dispersion Technology Inc., nach dem CVI-Verfahren bestimmt.

5 **Beispiel 1:**

Es werden 3,86 kg/h TiCl_4 und 0,332 kg/h SiCl_4 in einem Verdampfer bei ca. 200°C verdampft. Die Dämpfe werden mittels Stickstoff zusammen mit 1,45 Nm^3/h Wasserstoff und 7,8 Nm^3/h getrockneter Luft in der Mischkammer eines Brenners bekannter Bauart gemischt, und über ein Zentralrohr, an dessen Ende das Reaktionsgemisch gezündet wird, einem wassergekühlten Flammrohr zugeführt und dort verbrannt. Zusätzlich werden über ein das Zentralrohr konzentrisch umgebendes Mantelrohr 0,9 Nm^3/h Wasserstoff und 25 Nm^3/h Luft dem Flammrohr zugeführt.

Das entstandene Pulver wird anschließend in einem Filter abgeschieden. Durch eine Behandlung des Pulvers mit feuchter Luft bei ca. 500-700°C wird anhaftendes Chlorid entfernt. Es enthält 92 Gew.-% Titandioxid und 8 Gew.-% Siliciumdioxid.

Die Beispiele 2 bis 5 werden analog Beispiel 1 durchgeführt. Die Ansatzgrößen und die experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 1, die physikalische-chemischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pulver sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

TEM-EDX Auswertungen der Pulver der Beispiele 1 bis 5 zeigen ein weitgehend aggregierte Pulver mit vollständiger Siliciumdioxidhülle und einem Titandioxidkern. Figur 1 zeigt eine TEM-Aufnahme des Pulvers aus Beispiel 1. Es liegen Aggregate vor, wobei die Primärpartikel über die Siliciumdioxidhülle verwachsenen sind. Die BET-Oberfläche beträgt 66 m^2/g . Die Röntgenbeugungsanalyse zeigt ein Rutil-Anatas-Verhältnis im Kern von 26:74.

Figur 2 zeigt die Zetapotentialkurven der erfindungsgemäßen Pulver der Beispiele 1 bis 3 gegenüber Titandioxid (TiO_2 P25, Fa. Degussa). Es ist zu sehen, dass der isoelektrische Punkt mit steigendem Gehalt an Siliciumdioxid zu

5 niedrigeren pH-Werten verschoben wird und auch bei den niedrigen SiO_2 -Gehalten der Pulver der Beispiele 1 bis 3 im pH-Bereich kleiner 3 liegt. Da der isoelektrische Punkt ein wichtiger Parameter bei der Stabilität von Dispersionen ist, ist es mit den erfindungsgemäßen Pulvern möglich mit
10 geringen Mengen an Siliciumdioxid im physiologisch relevanten pH-Bereich von ca. 5 bis 7 zu stabilisieren. In diesem Bereich zeigen Dispersionen von Titandioxid die geringste Stabilität.

Die erfindungsgemäßen Pulver der Beispiele 1 bis 3 zeigen
15 eine deutlich niedrigere Photoaktivität als pyrogen hergestelltes Titandioxid P25, Fa. Degussa.

Die erfindungsgemäßen Pulver aus den Beispielen 1 bis 3 zeigen eine sehr hohe UV-Absorption, bei 320 nm größer als 97 %, bei 360 nm größer als 90%.

20 Durch die hohe UV-Absorption und die niedrige Photoaktivität sind die erfindungsgemäßen Pulver in idealerweise für Sonnenschutzformulierungen geeignet.

Die DBP-Absorption der erfindungsgemäßen Pulver der Beispiele 1 bis 3, sind gering oder nicht messbar. Dies deutet auf
25 einen geringen Verwachsungsgrad hin.

Beispiel 6: Sonnenschutzmittel

Mit nachfolgender Rezeptur wurde ein Sonnenschutzmittel mit
30 4 Gew.-% des erfindungsgemäßen Pulvers nach Beispiel 1 hergestellt (Werte in Klammern in Gew.-%). Phase A: Isolan

15.07.03

GI 34 (3,0), Rizinusöl (1,2), Tegesoft OP (10,0), Tegesoft Liquid (5,0), Glycerin 86% (3,0), Phase B: Paracera W80 (1,8), Isohexadecan (5,0), Phase C: erfindungsgemäßes Pulver nach Beispiel 1 (4,0), Phase D: Magnesiumsulfat (0,5), VE-Wasser (66,5).

10 Phase A wird in einem Mischer auf 70°C erwärmt. Nach dem Aufschmelzen auf einer Magnetheizplatte bei 80°C wird Phase B zu Phase A gegeben. Die Phase C wird mit ca. 300 U/min und unter Vakuum in die Ölphase eingerührt. Phase D wird ebenfalls auf 70°C erwärmt und unter Vakuum der Mischung aus A-C zugefügt.

Tab. 1: Experimentelle Bedingungen bei der Herstellung der Pulver 1 bis 5

Bei- spiel	TiCl ₄	SiCl ₄	Verdampfer Temp.	H ₂ Kern	H ₂ Mantel	Luft Kern	Sekundär luft	Inert- gas Kern	Inert- gas Mantel
	kg/h	kg/h	°C	Nm ³ /h	Nm ³ /h	Nm ³ /h	Nm ³ /h	Nm ³ /h	Nm ³ /h
1	3,86	0,4	140	1,45	0,9	7,7	25	0,2	0,5
2	3,86	0,2	135	1,45	0,9	7,7	25	0,2	0,5
3	3,86	0,11	137	1,45	0,9	7,7	25	0,2	0,5
4	3,86	0,81	131	1,45	0,9	8	20	0,2	0,5
5	3,86	1,15	133	1,45	0,9	8,3	20	0,2	0,5

Tab. 2: Physikalisch-chemische Daten der Pulver 1 bis 5

Bei- spiel	TiO ₂ - Gehalt	SiO ₂ - Gehalt	BET	Photoaktivi- tätskennzahl	Absorption ⁽¹⁾	pH	DBP-Zahl
	Gew.-%	Gew.-%	m ² /g		%		g/100 g
1	92,67	7,33	66	0,26	97,3/90,4	3,69	121
2	96,19	3,8	62	0,46	97,4/92,8	3,98	n.b. ⁽²⁾
3	97,83	2,13	57	0,49	97,9/93,3	4,27	n.b. ⁽²⁾
4	87,29	12,67	59	-	-	3,75	- ⁽³⁾
5	80,85	19,15	68	-	-	3,89	-

5 1: Absorption bei 320/360 nm; 3 Gew.-% Dispersion in H₂O; 2: n.b.=nicht bestimmbar; 3:- = nicht bestimmt;

Patentansprüche:

1. Pulver bestehend aus Partikeln mit einem Kern aus Titandioxid und einer Hülle aus Siliciumdioxid, dadurch gekennzeichnet, dass es
 - 5 - einen Anteil an Siliciumdioxid zwischen 0,5 und 40 Gew.-% aufweist,
 - eine BET-Oberfläche zwischen 5 und 300 m²/g aufweist, und
 - aus Primärpartikeln besteht, die eine Hülle aus Siliciumdioxid und einen Kern aus Titandioxid aufweisen.
2. Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärpartikel zu Aggregaten verwachsen sein können.
3. Aggregate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet dass
 - 15 sie aus über die Siliciumdioxidhüllen verwachsenen Primärpartikeln bestehen.
4. Pulver nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Siliciumdioxid im Pulver 1 bis 20 Gew.-% beträgt.
- 20 5. Pulver nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Titandioxidkern ein Verhältnis der Rutil/Anatas-Modifikationen von 1:99 bis 99:1 aufweist.
6. Pulver nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch
 - 25 gekennzeichnet, dass eine wässrige Dispersion des Pulvers mit einem Feststoffgehalt von 3 Gew.-% bei 320 nm eine Absorption von wenigstens 95% und bei 360 nm von wenigstens 90% aufweist.
7. Pulver nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch
 - 30 gekennzeichnet, dass es eine Photoaktivitätskennzahl von kleiner 0,5 aufweist.

8. Pulver nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der isoelektrische Punkt bei einem pH-Wert zwischen 1 und 4 liegt.

5 9. Pulver nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche zwischen 40 und 120 m²/g liegt.

10 10. Verfahren zur Herstellung des Pulvers gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man eine verdampfbare Siliciumverbindung und eine verdampfbare Titanverbindung, entsprechend dem später gewünschten Verhältnis von SiO₂ und TiO₂ im Produkt mischt, bei Temperaturen von 200°C oder weniger verdampft, und mittels eines Inertgasstromes zusammen mit Wasserstoff und Luft oder mit Sauerstoff
15 angereicherter Luft in das Zentralrohr (Kern) eines bekannten Brenners überführt, das Reaktionsgemisch am Brennermund entzündet und zusammen mit Sekundärluft eingebracht wird, in einem gekühlten Flammrohr verbrennt, danach das mit Siliciumdioxid umhüllte
20 Titandioxidpulver von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit, wobei das Verhältnis von

- Primärluft zu Sekundärluft größer als 0,3,
- 25 - Kernwasserstoff zu Sekundärluft größer als 1,
- Titandioxid-Preucursor zu Sekundärluft größer als 0,5 ist.

30 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet dass als Titanverbindung Titanatetrachlorid eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Siliciumverbindung Siliciumtetrachlorid eingesetzt wird.

15.07.03

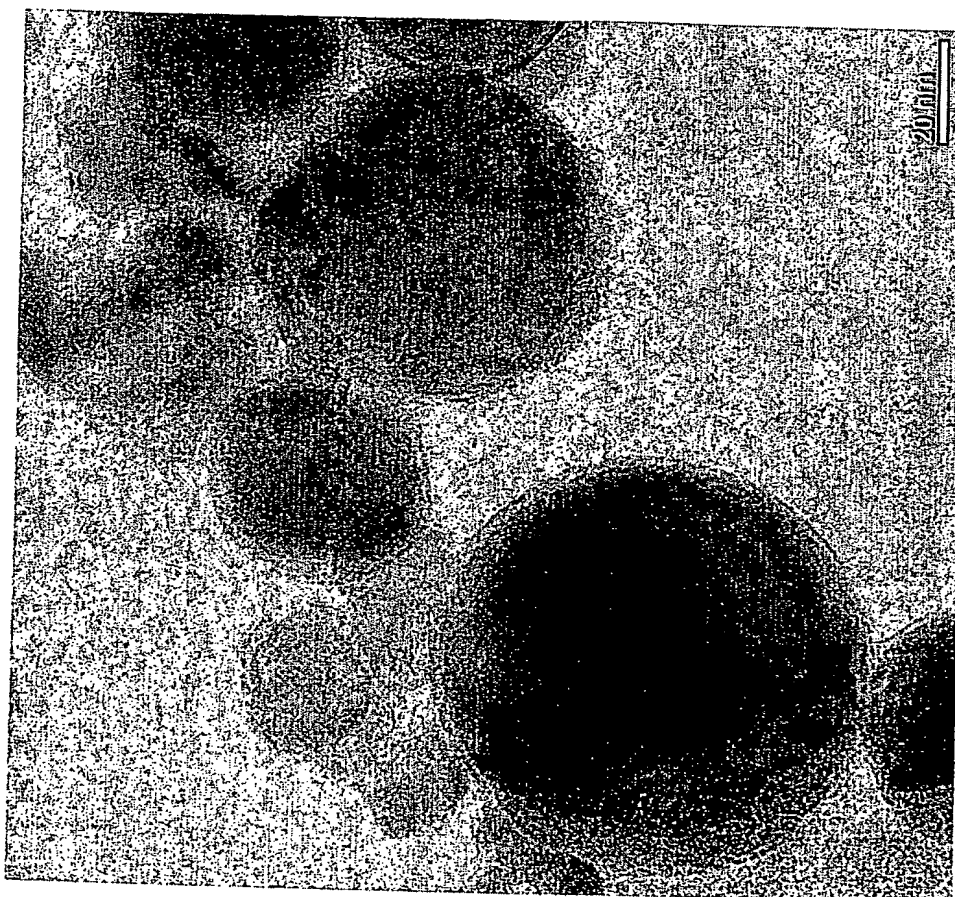
13. Sonnenschutzmittel enthaltend die Oxidpartikel nach den Ansprüchen 1 bis 9, mit einem Anteil zwischen 0,01 und 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Sonnenschutzmittels.
- 5 14. Verwendung des Pulvers gemäß der Ansprüche 1 bis 9 als UV-Filter, zur Herstellung von Dispersionen und Verwendung zum chemisch-mechanischen Polieren (CMP-Prozess).

Zusammenfassung

Mit Siliciumdioxid umhülltes Titandioxid

Pulver bestehend aus Partikeln mit einem Kern aus Titandioxid und einer Hülle aus Siliciumdioxid, das einen Anteil an Siliciumdioxid zwischen 0,5 und 40 Gew.-%, eine BET-Oberfläche zwischen 5 und 300 m²/g aufweist, und das aus Primärpartikeln besteht, die eine Hülle aus Siliciumdioxid und einen Kern aus Titandioxid aufweisen. Es wird hergestellt, indem man eine verdampfbare Siliciumverbindung und eine verdampfbare Titanverbindung, entsprechend dem später gewünschten Verhältnis von SiO₂ und TiO₂ im Produkt mischt, bei Temperaturen von 200°C oder weniger verdampft, und mittels eines Inertgasstromes zusammen mit Wasserstoff und Luft oder mit Sauerstoff angereicherter Luft in das Zentralrohr (Kern) eines bekannten Brenners überführt, das Reaktionsgemisch am Brennermund entzündet und zusammen mit Sekundärluft eingebracht wird, in einem gekühlten Flammrohr verbrennt, danach das mit Siliciumdioxid umhüllte Titandioxidpulver von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit, wobei das Verhältnis von Primärluft zu Sekundärluft größer als 0,3, von Kernwasserstoff zu Sekundärluft größer als 1 und von Titandioxid-Preucursor zu Sekundärluft größer als 0,5 ist. Sonnenschutzmittel enthaltend das Pulver mit einem Anteil zwischen 0,01 und 25 Gew.-%.

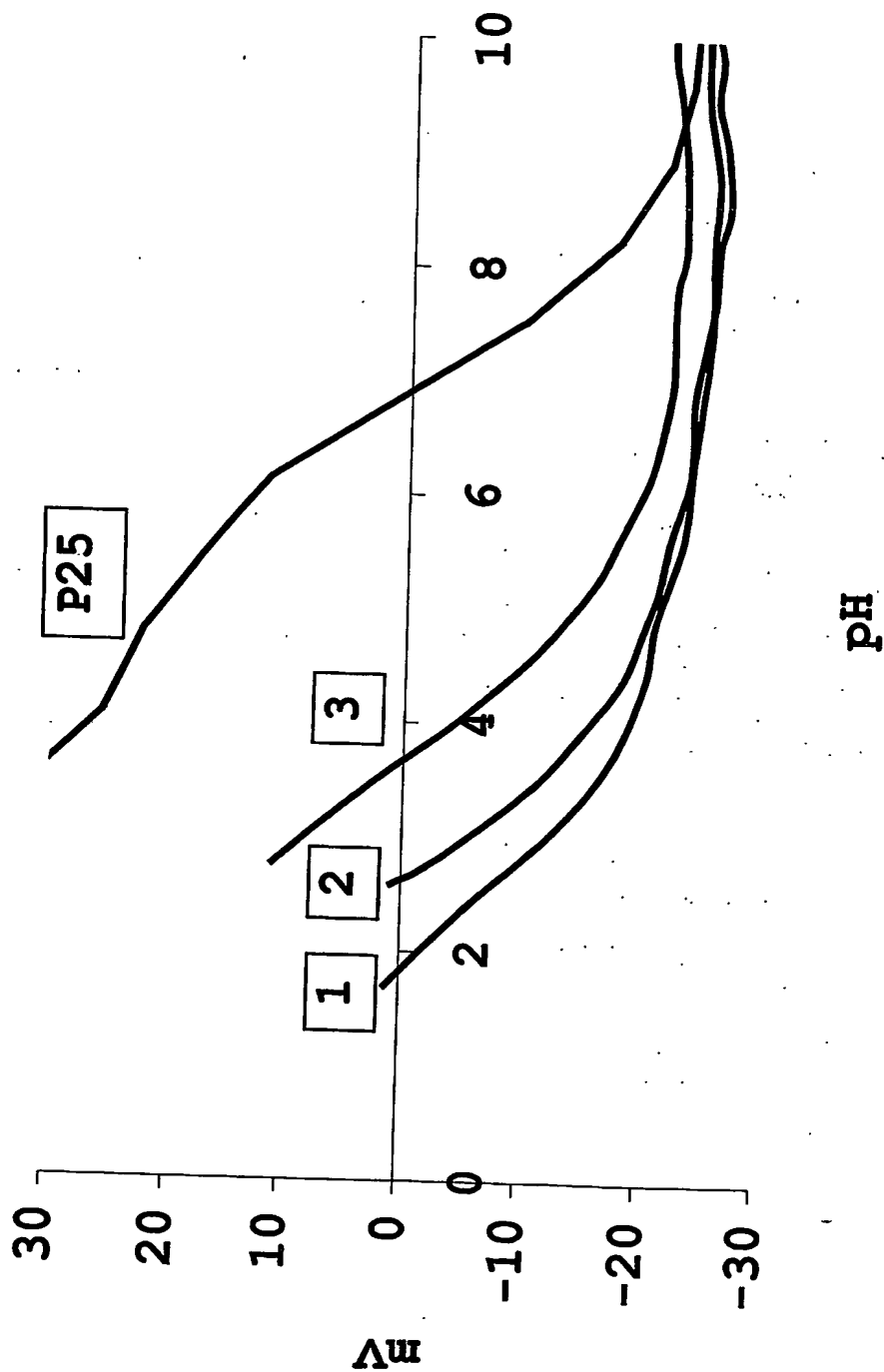
15.07.03



Figur 1

BEST AVAILABLE COPY

15.07.03



Figur 2